

**ДЕВЯТЫЙ КЛАСС****Задача 9 – 1.**

*Как одинокая гробница  
Вниманье путника зовет,  
Так эта бледная страница  
Пусть милый взор твой привлечет*  
М.Ю. Лермонтов «В альбом».

Вещество **I** растворяется в воде. При нагревании **I** в токе кислорода образуется вещество **II**, а при нагревании в токе водорода — вещество **III**. Численные значения приведены в таблице.

Вещество	Получение	Изменение массы при получении, $\Delta m$ (%)	Навеска для растворения, г	Объем воды, л	Изменение температуры раствора, °С
<b>I</b>			1,000	1,000	+7,66
<b>II</b>	<b>I</b> + O <sub>2</sub>	115	1,000	1,000	+1,06
<b>III</b>	<b>I</b> + H <sub>2</sub>	14,4	1,000	1,000	+3,97

1. Определите состав **I** – **III** (формулы).
2. Напишите уравнения реакций получения **II** и **III**.
3. Напишите уравнения реакций **I** – **III** с водой.
4. Рассчитайте теплоту реакций образования **III** из **I** (в кДж/моль образующегося вещества.). В расчетах можно принять теплоемкость образующихся растворов равной теплоемкости воды (4,184 Дж/г·град).
5. Предложите способ получения **I** (уравнение реакции).
6. Рассчитайте концентрации образующихся растворов.

**Задача 9 – 2.**

*Подожди немного,  
Отдохнешь и ты.*  
М. Ю. Лермонтов (Из Гете).

Промышленное получение бромида калия основано на взаимодействии брома с раствором, полученным смешиванием крепкой щелочи с рассчитанным количеством муравьиной кислоты НСООН (формиатный способ). Выделяющаяся в начале процесса углекислота связывается щелочью с образованием гидрокарбоната, который также участвует в реакции. Процесс заканчивается, когда раствор становится нейтральным.

Бромид натрия получить формиатным способом невозможно. В промышленности для его получения используют взаимодействие брома с водным раствором, содержащим едкий натр

и аммиак. В ходе процесса тщательно контролируют температуру, не допуская нагревания раствора выше 40 °С.

1. Напишите уравнение реакции промышленного получения бромида калия. Какие соединения (кроме целевого) могут образовываться (накапливаться и расходоваться) в процессе синтеза? Напишите уравнения реакций.
2. Какой из реагентов имеет смысл брать в избытке в этом синтезе? К загрязнению какими веществами может привести избыток других реагентов?
3. Оцените, после добавления какой доли брома (от суммарного количества) возрастает вероятность образования одной из возможных примесей?
4. Почему бромид натрия нельзя получить форминатным способом?
5. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе промышленного получения бромида натрия.
6. Почему при получении бромида калия раствору дают нагреться до 85 °С, а при получении бромида натрия раствор охлаждают?
7. Какие примеси может содержать полученный по этому способу бромид натрия?
8. Для продуктов KBr и NaBr квалификации “ч” стандартные требования к чистоте: содержание не менее 98 %; примеси: Cl<sup>-</sup> — не более 0,8 %; I<sup>-</sup> — не более 0,005 %. Укажите основную источник этих примесей.

### Задача 9 – 3.

*Простора нет воображенью...,  
И нет работы голове...  
М. Ю. Лермонтов «Валерик».*

В соединениях кислорода экспериментально были определены длины связей O–O, имеющие следующие значения:

Состав соединения	Длина связи O–O, Å
BaO <sub>2</sub>	1,49
KO <sub>2</sub>	1,28
O <sub>2</sub>	1,2107
[O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ][PtF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	1,1227

1. Определите степень окисления кислорода в указанных соединениях.
2. Определите кратность связи кислород – кислород в данных соединениях.
3. Постройте графические зависимости длины связи от:
  - ) кратности связи;

) степени окисления кислорода.

- Длины связей кислород – кислород в озоне составляют  $1,278 \text{ \AA}$ . Определите кратность связи O–O в данном соединении. Каково геометрическое строение молекулы озона (рисунок)? Оцените расстояние кислород – кислород для концевых атомов в озоне.
- Напишите уравнения реакций получения  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2\text{PtF}_6$ , исходя из двухатомного кислорода. Укажите условия проведения этих реакций.

### Задача 9 – 4.

*Нет, никогда свинец карандаша  
Рафаэля иль кисти Перуджина  
Не начертали, пламенем дыша,  
Подобный профиль...*  
М. Ю. Лермонтов «Сказка для детей».

Картины старых мастеров со временем темнеют. Одной из причин, обуславливающих это явление, является использование красящих пигментов, получаемых из минерала **A** серо-черного цвета. Желтый массикот и красный глет (**B**), которые применялись как пигменты еще с XVI века, могут быть получены из **A** при окислительном обжиге. Длительное время основным белым пигментом (**Г**) для масляных красок был либо природный минерал гидроцерруссит, либо его синтетический аналог, получаемый при переработке **A**. Термическое разложение **Г** на воздухе приводит к выделению  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и образованию **Б** (при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; потеря массы 11,60 %) или  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и **В** (выше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; потеря массы 13,67 %). При обработке ярко-красного **Б** (минерал – сурик) азотной кислотой образуется темно-коричневый осадок **Е**, значение массовых долей элементов в котором те же ( $\pm 0,01 \%$ ), что и в **A**.

Источником темной окраски пигментов является образование вещества **A**, образующееся при действии сероводорода, вырабатываемого бактериями из веществ, содержащихся в красках. Пигмент **Д** со временем темнеет (под действием  $\text{H}_2\text{S}$ ) в результате образования смеси бинарных веществ: **A** и **Ж**. Вещество **Ж** также используется в качестве пигмента в красках под названием “... зеленый”.

Вещества **A–B**, **Е** — бинарные, **Б**, **В**, **Е** имеют одинаковый качественный состав.

- В 1797 г французский химик Луи Вокелен при изучении сибирского минерала крокоита (**Д**) с Березовского золотого рудника открыл новый элемент. Какой? Им также был разработан способ получения пигмента «желтый крон» (**Д**). Напишите уравнение реакции получения «желтого крона».
- Приведите формулы веществ **A**, **Б**, **В** и **Ж**.
- Рассчитайте состав **Г**. Как называется пигмент на его основе?
- Напишите уравнения реакций получения **Б**, **В**, **Г**, **Е**.

5. Приведите современное название **Б**. Где он находит свое применение?
6. Напишите уравнения реакций, приводящих к потемнению пигментов.
7. Как можно устранить потемнение **Г** химическими методами? Напишите уравнение реакции.
8. Напишите уравнение реакции вещества **Е** с  $\text{MnSO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в ходе этой реакции раствор окрашивается в фиолетовый цвет).

### Задача 9 – 5.

*Тот век прошел, и люди те прошли;  
Сменили их другие...*  
М. Ю. Лермонтов “Сказка для детей”.

#### **Natrium phosphoricum (N. p.).**

**Приготовление.** Фосфорнонатриевая соль получается обыкновенно насыщением раствора соды фосфорною кислотою:



Раствор выпаривают до кристаллизации.

**Свойства.** Фосфорнокислый натрий (**N. p.**) кристаллизуется прозрачными, моноклинческими, легко выветривающимися столбиками. *Водные растворы имеют щелочную реакцию.* При прокаливании до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  получается **2**.

Фосфорнокислый натрий плавится при  $38\text{ }^\circ$  и растворяется в холодной воде в отношении 3:100, в горячей — 96:100; в спирту нерастворим. Водный раствор реагирует нейтрально на фенолфталеин, но окрашивает красный лакмус в синий цвет; при  $100\text{ }^\circ$  теряет **3**. Если фосфорнокислый натрий кристаллизовался при  $+31\text{ }^\circ$ , то он содержит только **7** ..**4**...

**Испытания.** Чистый фосфорнокислый натрий должен совершенно улетучиваться при нагревании на платиновой пластинке. Водный раствор его не должен шипеть от прибавления соляной или азотной кислоты (*отсутствие 5*), не должен изменяться ни от сернистаго водорода, при подкислении соляной кислотой (*отсутствие 6*), ни от сернистаго аммония (*отсутствие 7*). Осадки, получаемые с растворами хлористаго бария и азотнокислаго серебра, должны вполне растворяться в слабой азотной кислоте (*отсутствие 8 и 9*).

**Количественное определение** совершается так: 20 гр. фосфорнокислаго натрия растворяется до одного литра, отмеривают 20 к. с. этого раствора и осаждают магнезиальной смесью и аммиаком фосфорную кислоту; осадок после 12 часового стояния собирается на фильтре, промывается аммиаком, высушивается, прокаливается и получается .... соль ..**10**.., которая и взвешивается.

(А. И. Коренблит. « Химические реактивы, их приготовление, свойства, испытание и употребление», М., 1902, с. 270).

1. Определите состав **Н. р.**
2. Напишите реакцию (**1**).
3. “...при 100 °С теряет **З**” Что теряет **Н. р.**, если потеря массы составляет 60,36 %? Напишите уравнение реакции.
4. “При прокаливании до 250 °С получается **2**.” Что получается при прокаливании (формула и название), если потеря массы составляет 62,88 %?
5. “Если фосфорнокислый натрий кристаллизовался при +31 °, то он содержит только 7 ..4...” Определите состав (формула).
6. “Водный раствор его не должен шипеть от прибавления соляной или азотной кислоты (*отсутствие 5*)” Что не должен содержать **Н. р.**? Напишите уравнения реакций.
7. “...не должен изменяться ни от сернистого водорода, при подкислении соляной кислотой (*отсутствие 6*), ни от сернистого аммония (*отсутствие 7*)” Что должно отсутствовать в **Н. р.** по этим реакциям?
8. “Осадки, получаемые с растворами хлористого бария и азотнокислого серебра...” Приведите уравнения реакций. Что должно отсутствовать в **Н. р.** (**8 и 9**)? (Уравнения реакций).
9. Сколько граммов осадка можно получить при количественном определении? Что происходит при прокаливании полученного осадка (уравнение реакции), если потеря массы при прокаливании составляет 54,65 %?
10. Какова растворимость фосфорнокислого натрия при 38 ° (в г на 100 г воды)?

### Задача 9 – 6.

*Но с успехом просвещения,  
Вместо грубой старины  
Введены изобретенья  
Чужеземной стороны...*

М. Ю. Лермонтов.

«Безводная серная кислота: Пай = 40 или 500.

§ 191. Серная кислота, подобно азотной и фосфорной кислотам, может быть получена в двух различных видах — в безводном и водном состояниях. Мы начнем описание свойств безводной серной кислоты.

Безводная серная кислота, как уже замечено в § 186, может быть получена прямо, если пропускать смесь сухих сернистой кислоты и кислорода через нагретую до 200 ° или 300 ° стеклянную трубку, содержащую губчатую платину.

Платина и в этом случае, как при соединении кислорода и водорода, действует только своим присутствием. Образующуюся в этих обстоятельствах серную кислоту можно собрать,

пропуская пары ее в трубку в виде буквы U, помещенную в смесь льда с поваренной солью.

Эту кислоту можно получить гораздо легче, подвергнув осторожной перегонке кислоты, известную в торговле под именем саксонской или нордгаузенской *дымящейся серной кислоты*.

Этот продукт есть ни что иное, как раствор безводной кислоты в водной. Так-как безводная серная кислота кипит при 30 °, водная же при 325 °, то понятно, перегонкою можно легко отделить эти два тела друг от друга.

Для извлечения безводной серной кислоты, нордгаузенскую кислоту вливают в стеклянную реторту и очень умеренно нагревают: безводная кислота выделяется в виде густого дыма, который сгущается в хорошо охлаждаемом приемнике в виде длинных белых иголок, похожих на амиант (*асбест*). Для сохранения этой кислоты, приемник запаивают на лампе.

Наконец, можно еще приготовить безводную серную кислоту из безводного кислого сернокислого натра  $2(\text{SO}_3), \text{NaO}$ , подвергая эту соль действию температуры, недостаточной для разложения серной кислоты. Кислый сернокислый натр легко получить, обрабатывая крепкою серною кислотою продажный сернокислый натр, из которого нагреванием выделена кристаллизационная вода, и постепенно нагревая смесь до красного каления. Вещество вспучивается и превращается в светлую жидкость, которую отливают в плитки: это-то вещество и составляет безводный кислый сернокислый натр.

Чтобы из него извлечь безводную кислоту, кладут это вещество в реторту и нагревают при температуре выше красного каления; тогда соль разлагается на безводную серную кислоту, которую можно собрать в охлаждаемом приемнике, между-тем как в реторте остается безводная сернокислая соль, из которой можно приготовить новое количество кислой сернокислой соли.

§ 192. Приготовленная таким-образом безводная серная кислота при обыкновенной температуре тверда, плавится при 25 ° и кипит между 30 ° и 35 °. Плотность ее **1,97**. Пары ее, которые весьма плотны, безцветны и распространяют густой дым, что происходит от соединения этой кислоты с парами воды, содержащимися в атмосфере, и, следовательно, от образования соединения, плотность которого меньше плотности чистой воды.

Плотность паров серной кислоты, найденная посредством опыта равною **2,763**.»

(О. Кагур «Курс элементарной общей химии.». СПб., издание «Общественная польза», 1863, с. 141–142).

1. Определите формулу “безводной серной кислоты”, приведите современное название.
2. Приведите реакции получения “безводной серной кислоты”, описанные Кагуром.
3. Напишите реакции получения “безводного кислого сернокислого натрия”.
4. Приведите строение “безводной серной кислоты” в разных агрегатных состояниях.